

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

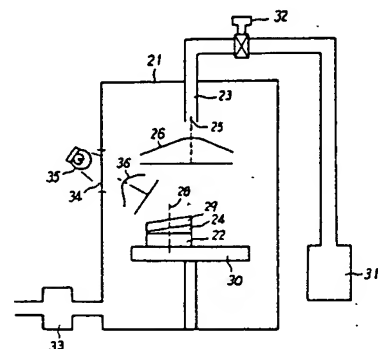
As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(54) SUBSTRATE FOR GROWING CRYSTAL AND MANUFACTURE OF THE SAME

- (11) 2-17630 (A) (43) 22.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-166987 (22) 6.7.1988
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> (72) NAOHISA INOUE
 (51) Int. Cl.⁵. H01L21/20, H01L21/205

PURPOSE: To reduce irregularities occurred in the interface between a substrate and a growth film to a degree in which they do not affect element characteristics by shifting the azimuth of the substrate surface within 0.01° from the crystalline surface when a thin-film crystal is grown on a substrate for growing crystals in an air phase.

CONSTITUTION: Feedstock gas from a nozzle 23 is supplied vertically to the surface of a substrate 22 positioned in a vacuum container 21, and first, a buffer layer 24 is grown on the surface of the substrate 22. At this time, the flow distribution 26 around the center 25 of the nozzle 23 is controlled by the total flow of the feedstock gas, or the center of the substrate 22 is shifted from the center of the nozzle 23 to incline the surface of the layer 23, and the surface of the substrate for growth consisting of the substrate 22 and the layer 24 is inclined within 0.01° . Then, a window 34 disposed on the sidewall of the container 21 is passed on the layer 24. Light from a light source 35 is diagonally radiated so as for a light distribution intensity to become a curve as shown in 36, and a desired growth thin-film 29 is grown on the layer 24. In this way, irregularities occurred between the layers 24 and 29 are reduced to a negligible degree.

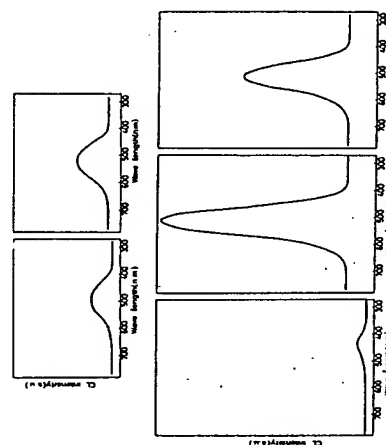


(54) DIAMOND CRYSTAL CHIP FOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

- (11) 2-17631 (A) (43) 22.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-167970 (22) 6.7.1988
 (71) OSAKA DIAMOND IND CO LTD (72) AKIO HIRAKI(3)
 (51) Int. Cl.⁵. H01L21/20, H01L21/205, H01L33/00

PURPOSE: To obtain a diamond crystal chip for light-emitting elements, light emission color of which is blue and which emits light intensely by making a crystal contain 1ppm or more of boron and the content of nitride being 10ppm or less.

CONSTITUTION: A diamond crystal chip is radiated with electron beams to output emission spectrum obtained from the emission phenomena at that time, that is, cathode luminescence (CL) spectrum, and from this spectrum, emission center in the crystal and the information of the band structure are obtained. By matching the optical image of the crystal surface by a microscope with the CL image, emission regions are compared. According to this result, it is known that blue emission is influenced greatly by the N concentration contained in the crystal, the smaller the concentration, the more the peak position moves to the high-frequency side, and it becomes blue, emission intensity is greatly influenced by the content of B, it increases as the content becomes larger. This makes it possible to obtain a diamond crystal chip as light-emission elements by making the contents of B and N, 1ppm or more and 10ppm or less respectively.

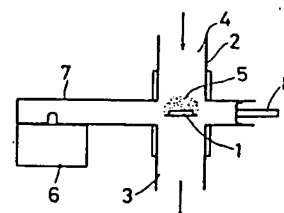


(54) MANUFACTURE OF DIAMOND CRYSTAL CHIP FOR LIGHT-EMISSION ELEMENTS

- (11) 2-17632 (A) (43) 22.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-167971 (22) 6.7.1988
 (71) OSAKA DIAMOND IND CO LTD (72) AKIO HIRAKI(3)
 (51) Int. Cl.⁵. H01L21/205, H01L33/00

PURPOSE: To obtain a diamond crystal chip having best characteristics as a blue light emission element by a method wherein predetermined mixed gas is introduced in a reaction container in which a predetermined inner pressure is kept and a plasma is generated by an electric field to generate a diamond on a substrate.

CONSTITUTION: A microwave plasma CVD device (shown in the figure) is used, and the manufacturing conditions should be as described in table 1. A substrate 1 in which an Si single crystal wafer is finally ground with #5000 diamond powder is held in a reaction container 2. Feedstock gas containing hydrogen gas containing diborane listed in table 1, hydrogen carbonate, oxygen gas, or inert gas is introduced into the container 2 from a feedstock gas input port 4, and a plasma 5 is generated by a plasma generation source (magnetron 6, waveguide 7) at pressure 0.1 Torr. While the pressure inside the tube is kept by increasing the pressure inside the tube, a diamond is grown on the substrate 1 by taking the time shown in table 1. This makes it possible to obtain a diamond crystal chip having a stable blue emission and emission intensity.



(vol %)				(Torr)	W	(°C)	(μm)
CH ₄	H ₂	O ₂	B ₂ H ₆	0.1	1	850 ~900	1 ~3
3%	95.55%	1.45%				

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-017631

(43)Date of publication of application : 22.01.1990

(51)Int.Cl.

H01L 21/20
H01L 21/205
H01L 33/00

(21)Application number : 63-167970

(71)Applicant : OSAKA DIAMOND IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1988

(72)Inventor : HIRAKI AKIO
KAWARADA HIROSHI
YOSHINAGA HIROTOSHI
NISHIMURA KAZUHITO

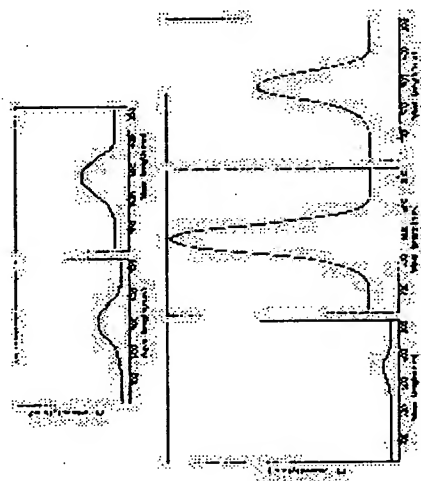
(54) DIAMOND CRYSTAL CHIP FOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a diamond crystal chip for light-emitting elements, light emission color of which is blue and which emits light intensely by making a crystal contain 1ppm or more of boron and the content of nitride being 10ppm of less.

CONSTITUTION: A diamond crystal chip is radiated with electron beams to output emission spectrum obtained from the emission phenomena at that time, that is, cathode luminescence(CL) spectrum, and from this spectrum, emission center in the crystal and the information of the band structure are obtained. By matching the optical image of the crystal surface by a microscope with the CL image, emission regions are compared. According to this result, it is known that blue emission is influenced greatly by the N concentration contained in the crystal, the smaller the concentration, the more the peak position moves to the high-frequency side, and it becomes blue, emission intensity is greatly influenced by the content

of B, it increases as the content becomes larger. This makes it possible to obtain a diamond crystal chip as light-emission elements by making the contents of B and N, 1ppm or more and 10ppm or less respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

引用例 6

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-17631

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月22日

H 01 L 21/20
21/205
33/00

A

7739-5F
7739-5F
7733-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 発光素子用ダイヤモンド結晶チップ

⑰ 特 願 昭63-167970

⑱ 出 願 昭63(1988)7月6日

⑲ 発 明 者 平 木 昭 夫 兵庫県宝塚市山本南3-1-1-901

⑲ 発 明 者 川 原 田 洋 大阪府箕面市今宮3-19-24 フレール千里203号

⑲ 発 明 者 吉 永 博 俊 大阪府和泉市青葉台6番7号

⑲ 発 明 者 西 村 一 仁 大阪府泉北郡忠岡町忠岡東1丁目7番25号

⑲ 出 願 人 大阪ダイヤモンド工業株式会社
大阪府堺市鳳北町2丁80番地

⑲ 代 理 人 弁理士 鎌 田 文二

明 細 書

1. 発明の名称

発光素子用ダイヤモンド結晶チップ

2. 特許請求の範囲

(1) 結晶中に、ボロンを1ppm以上含有し、窒素含有量が10ppm以下である発光素子用ダイヤモンド結晶チップ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、発光素子として用いるダイヤモンド結晶チップに関するものである。

(技術的背景)

近年、屋外表示やオーディオ等の民生用機器の表示器等に、エレクトロルミネッセンスデバイスを用いた発光装置が多く使用されている。

このような発光装置には、装飾性や多様な表示機能を得るために、赤色や緑色、黄色、青色などの多種類の発光色が求められる。発光半導体結晶の発光色は、その材料の禁制帯幅 (E_g) で決まり、発光波長を λ (nm) とすると、 $\lambda \approx hc$

$/E_g = 1240/E_g$ (eV) なる関係がある。

ここで、 h はプランク定数、 c は光速であり、可視光は、700nmの赤から400nmの紫までであるから、 E_g に換算すれば 1.7eV から 3.1eV に相当する。

従来、赤色や緑色の発光については、GaPやGaAs $1-x$ P x 等の多くの半導体チップが知られており、これらのチップを用いることにより、強く明瞭な発光を得ることができ、現在では大量に生産されている。

これに対して青色光を得るためには、2.6eV以上の禁制帯幅をもつ発光材料が必要である。この青色発光材料としては、現在、III-V族化合物半導体のGaN、IV族化合物半導体のSiC等が検討されている。しかし、SiCは、一般的なウulツ錐形結晶構造をもつもので、 E_g が室温で約3eVであり、青色までの発光が可能であるが、実用に供せられているのは黄色発光素子であり、発光効率も非常に低い。GaNも、 E_g が室温で3.7eVもあって、紫外線発光まで得られる

可能性のある材料であるが、結晶成長がむずかしく、まだp-n接合をうるまでには達していない状態であり、実用に供するためには、不純物のコントロールされた良質の結晶が必要である。しかし、現在の結晶成長技術は、未だその域に達していないのが実状である。

これらの発光材料に共通する理由は、化合物であるが故の結晶欠陥によるデバイス特性の不安定性である。これらの欠陥は禁制帯中心部に深い準位をもち、長波長の発光に寄与するなどして、青色発光の重大な阻害要因となる。別の見方をすれば、青色発光の材料として禁制帯幅に余裕がないといえる。

(発明の課題)

ダイヤモンドは、元素半導体であり、禁制帯幅は5.5eVと格段に大きく、青色発光にとって余裕がある。しかも、不純物制御により $10^{-1}\Omega\text{cm}$ まで抵抗を下げられる。ダイヤモンドのこれらの諸性質は、共有結合性による構造安定性も含め、他の広禁制帯幅をもつ半導体よりも安定した青色

光の発光材料となることを示している。

一方、ダイヤモンドは、炭素原子の共有結合であって一般に優秀な電気の絶縁体であるが、結晶内部にボロンが介在している場合、p型特性を示すようになり、電気を通す導電体となる。このようなp型特性を有するダイヤモンドは、気相合成、或いは高圧合成のダイヤモンドにボロンを不純物として混入して人工的に形成することができる。また、天然ダイヤモンドとしても存在が認められており、Ⅱb型ダイヤモンドとして分類されている。また、このⅡb型ダイヤモンドは、Ⅰb型やⅡb型のダイヤモンドにボロニオンを高速照射し、イオン注入により上記ダイヤモンドを改質して形成することもできる。

以上のことより、発光ダイオードやエレクトロミネッセンスデバイス等の半導体結晶チップに代えてダイヤモンド結晶を発光素子として用いることにより、安定した青色光の発光装置を形成できる可能性がある。

このような考えに基づき、本発明者等は、すで

に特願昭63-1093383号、特願昭63-1093385号において、ダイヤモンド結晶を発光素子として用いた発光装置を提案している。

第1図は、その発光装置の一例を示している。この発光装置は、上述したⅡb型ダイヤモンドの結晶チップ1の下面に、タングステンから成る金属電極2をショットキー接合により接合し、結晶チップ1の上面に、Tiからなる金属電極3をオーミック接合により結合しており、その各電極板2、3に順方向に加電圧回路4を接続して形成している。

上記構造の発光装置では、ショットキー接合に順方向に電圧を加えると、結晶チップ1と金属電極2の界面部分が青色に発光するのが観察できる。この発光は、ダイヤモンドの光透過性のため、結晶チップ1の全周面で見ることができる。これは、金属電極2からダイヤモンドに電子が注入され、少数キャリアと呼ばれる電子の一部が多数キャリア(正孔)と再結合することにより発光すると考えられる。

ところで、上記のごとき発光装置は、使用するダイヤモンド結晶により、その発光強度や、発光色が異なる。すなわち、同じⅡb型のダイヤモンド結晶であっても、発光強度が高いものと低いものがあり、また、発光色も濃い青色から、緑色に近い青色のものまでばらつきがある。

ダイヤモンドの発光は、結晶格子の中に含まれる不純物や格子欠陥、及び格子欠陥と不純物との結合したものが発光中心となり、その存在により大きく左右される考えられる。このため、上記のような発光強度や発光色のばらつきは、ダイヤモンド結晶中に存在する発光中心のばらつきによるものと思われる。

ところが、従来は、結晶内部の不純物や格子欠陥等と、それらが発光に与える効果との正確な結び付きが解明されておらず、使用するダイヤモンド結晶が予め持っている特性がそのまま発光デバイスの光特性とならざるを得ない状態にある。

また、青色のような短波長は、視覚器に入る刺激、いわゆる視覚的強度が緑色や黄色等比べて

弱く、印象の強い青色光を得るには、他の色の発光に比べて強い発光強度が必要とされる。すなわち、赤色や と同程度の明るさを得るためには、青色光の発光チップは、相当強い発光強度を備えなければならない。ところが、従来の天然や人造ダイヤモンド結晶の発光強度は、全体に弱くて不十分なものしか得られず、時に強い発光強度を備えるものも存在するが、これを安定して選択することができない実状にある。このことは、ダイヤモンド結晶チップを発光素子とした発光デバイスの商品化する上で大きな障害になっている。

〔発明の目的〕

この発明は、上記の課題に鑑みてなされたもので、発光素子として用いるダイヤモンド結晶チップにおいて、発光色が青色で、しかも強く発光する結晶チップを提供しようとするものである。

〔目的を達成するための手段〕

上記の目的を達成するためのこの発明のダイヤモンド結晶チップは、結晶中に、ボロンを1ppm以上含有し、かつ、窒素含有量が10ppm以

下であることを要件とするものである。

以下、その内容を詳述する。

本発明者等は、ダイヤモンドの結晶中に含まれる不純物や格子欠陥と発光との関連についてさらなる研究を進め、青色発光及び発光強度に関係する発光バンドや発光中心の同定を行なった。その具体的な方法は、ダイヤモンド結晶に電子線を照射し、その時の発光現象から得られる発光スペクトル（カソードルミネッセンススペクトル：以下CLスペクトルとする）を出し、このCLスペクトルから結晶中の発光中心（不純物、格子欠陥）及びバンド構造の情報を得た。また、カソードルミネッセンス像に顕微鏡による結晶面の光学像を対応させることにより、発光領域の比較を行なった。

CL測定には、走査型電子顕微鏡（J S N - 8 4 0 型）を使用した。このシステムには、集光ミラー、分光器、2.0 - 3.5 eV のフォトン・エネルギーに適した光電子増倍管が組み込んであり、走査電子線の加速電圧は5 - 20 kV、電流は5

$\times 10^{-11} - 1 \times 10^{-8}$ A の範囲で行なった。

ところで、従来よりダイヤモンド結晶のカソードルミネッセンスにおいては、可視領域で数多くの発光バンド、発光中心が報告されている。この中で、発光強度の高いものは、青色および緑色領域に存在し、この領域で代表的なものとして、バンドA、H3センター、N3センター、及び転位からの発光が知られている。

バンドAの発光は、ダイヤモンドの全てのタイプ（Ia、Ib、IIa、IIb）で共通して観測され、ピークは、2.2 - 3.0 eV に存在する。この発光機構はドナーとアクセプターのペア（D-Aペア）間での再結合過程により説明される。この場合、発光のエネルギー $E(r)$ は、
$$E(r) = E_g - (E_a + E_d) + e^2 / (4\pi\epsilon r) \quad (1)$$
 であり、ここに E_g はダイヤモンドの禁制帯幅、 E_a はアクセプター準位、 E_d はドナー準位、 e は誘電定数、 r はD-Aペア間の距離である。 E_a にボロン（B）の0.37 eV、 E_d に窒素（N）の4 eVを代入すると、 $E(\infty)$ は、1.1 eV程

度である。しかし、ダイヤモンドは誘電率が小さいためクーロン・ポテンシャルの項が大きき、その値は1.5 eV以上になると考えられる。

H3センターによる発光は、ダイヤモンドで最も研究されてきた発光の一つである。これは、2.46 eV にゼロ・フォノン線が存在し、発光スペクトルは2.3 eV にピークを持ち、黄緑色に発光する。このタイプの発光では伝導帯まで電子が励起する必要がないため、適当な光源によりフォトルミネッセンス（PL）を観測している例もある。その発光センターは、N原子-空孔-N原子（N-V-N）で構成されると解釈される。

N3センターは、H3センターと似たタイプの発光をし、2.99 eV にゼロ・フォノン線が存在し、発光スペクトルは2.8 eV 付近にピークをもつ。このセンターは、炭素（C）原子と四面体結合する4個の原子のうち3個がN原子となる構造で説明され、含有Nが非常に多いダイヤモンドで観測される。

転位からの発光は、CLでのみ観測され、スペ

クトルは 2.4 eV から少なくとも 3.1 eV にわたり、ピークは 2.8 eV 付近に存在する。この発光の原因については、転位周辺の格子歪による禁帯幅のnarrowing、転位芯が作る局在した電子状態、転位周辺に集った近接したドナーアクセプターなどが考えられている。

本発明者等は、上記の発光バンドや発光中心の知識に基づき、天然ダイヤモンド、高圧合成ダイヤモンド、気相合成ダイヤモンドについてCL測定を行ない、その各ダイヤモンドにおける青色発光と上記の発光バンドや発光中心との関連を調べた。以下、その検討内容を説明する。

(検討内容の説明)

(1) 天然ダイヤモンドと高圧合成ダイヤモンド

第2図(a)は、天然ダイヤモンドIa型からのCLスペクトルである。このスペクトルは、 2.9 eV に明らかなピークが存在し、また 2.3 eV にも小さなピークが存在する。 2.9 eV のピークは、バンドAによるものである。 2.3 eV のピークはバンドAあるいはH3センターによるものと考え

られる。

第2図(b)は、天然ダイヤモンドのIIa型のCLスペクトルである。このスペクトルは、 2.9 eV にのみピークが存在し、バンドAによるもの、或いは転位によるものとも考えられる。第2図(c)は、高圧合成ダイヤモンドのIb型のCLスペクトルである。この場合は、 $2.9\text{--}3.0\text{ eV}$ に小さなピークが存在し、 2.3 eV に大きなピークが存在する。 2.3 eV という緑色領域のピークは高圧合成ダイヤモンドのバンドAに特長的なものである。一方、高エネルギー側の小さなピークもバンドAによるものと考えられる。

以上のように天然および高圧合成法によるダイヤモンドのCLスペクトルは、天然では青色領域に大きなピークが存在し、高圧合成では逆に緑色領域に大きなピークが存在する。この天然と高圧合成での発光ピークの違いは、天然でのD-Aペアが高圧合成にくらべて非常に接近していることで説明することができる。すなわち、結晶成長およびその環境から、高圧合成では、成長速度が早

いためドナーとアクセプターが散逸したままであり、天然では、成長速度が遅いか、高温に保持されていた時間が非常に永かったため、種性の異なる両不純物が近づくことが可能であったと考えられる。

また、第3図は、高圧合成ダイヤモンドIb型結晶の発光状態を模式的に示したものである。この結晶粒子は $\{100\}$ 及び $\{111\}$ 面から構成されている。発光については、 $\{100\}$ 面から、強く発光しており、 $\{111\}$ 面からはほとんど発光していない。 $\{100\}$ 面は緑色発光が支配的であるが、部分的には青色発光している。また、 $\{110\}$ 面(第3図の上部の $\{100\}$ 面と中央の $\{100\}$ 面とが交わる狭い領域)は青色発光している。これらは図3(c)のCLスペクトルに存在する2個のピークに対応する。上記のようにこのタイプのダイヤモンドでは、 $\{111\}$ セクターは発光せず、 $\{100\}$ セクターは緑色発光し、 $\{110\}$ セクターは青色発光しており、紫外線吸収により $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 、

$\{110\}$ とN濃度が低くなる結果が得られている。このことから、高圧合成ダイヤモンドでは、N濃度がCLスペクトルのピーク位置に大きな影響を与えることがわかる。

(ii) 気相合成ダイヤモンド

気相合成ダイヤモンドの結晶は、有磁場マイクロプラズマ化学気相堆積法、及びマイクロ波プラズマ-CV法により薄膜状に形成した。この気相合成ダイヤモンド薄膜の作製条件は、基板はSi $\{100\}$ 、反応ガスはH $_2$ で希釈されたCH $_4$ 、CH $_4$ の濃度は $0.3\text{--}0.5\%$ 、基板温度は $850\text{--}900^\circ\text{C}$ 、膜厚は $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ である。

第4図(a)と(b)にその典型的な2つのタイプの発光スペクトルを示す。第4図(a)の発光スペクトルは、 1.9 eV から 3.2 eV にわたるもので、半値幅は約 0.55 eV である。発光ピークは、 2.45 eV に位置しており、緑色の発光領域にある。

第4図(b)に示すスペクトルは、 2.0 eV から 3.5 eV にわたり、 2.8 eV のピークと 2.3 eV 付近の小さなピークからなっている。肉眼での発光

の観察では、青色から青紫色に見える。

上記のCLスペクトル(第4図(a)および(b))のピークの0.35 eVもの違いは、前述の天然あるいは高圧合成ダイヤモンドのバンドAの発光ピークの違いと同じ要因に基づくものと考えられる。この場合、要因として2つの可能性が考えられる。その第1は、Nの濃度であり、第2は、D-Aペア間の距離である。前者は、高圧合成法ダイヤモンドの結果に基づいている。この高圧合成ダイヤモンドでは、上述したように緑色発光が支配的であるが、 $\{110\}$ セクターは青色発光しており、ここでは濃度が他のセクターと比べ非常に低いことが紫外線吸収により明らかにされている。一方、D-Aペア間の距離は、天然ダイヤモンドの結果に基づいている。この場合、バンドAの発光は、Nの濃度とは無関係に青色であり、これは近接したD-Aペアが非常に多いことで説明される。

本発明等は、プラズマCVD法でのダイヤモンド形成過程において上記の2つの可能性を検討し

これらの不純物の混入源は、実験に使用した絶縁材料と基板が考えられ、ダイヤモンド薄膜中の濃度は、0.01-0.1原子%である。しかし、これらの濃度と発光ピークの違いとの相関性は認められない。すなわち、Al原子は、ダイヤモンド中でアクセプターになる可能性は極めて薄く、Si原子も、ダイヤモンド中で電気的に活性ではない。SiO₂では原色のCLが観察されているが、観測されたSi原子が仮に全てSiO₂となっていて存在したとしても、その量は図7(b)に示した青色発光に寄与するには少なすぎる。

これにより、ダイヤモンド中で電気的に活性な不純物は、アクセプターとしてのBと深いドナーとしてのNに限定することができる。これらの不純物は少量であっても、他の不純物よりもバンドAの発光に深い影響を与えたと考えられる。

(iv) 発光強度についての考察

図7(a)および(b)に示したCLスペクトルは、同じ電流密度にて観察したものであり、これらの試料からの発光は電流密度を増大させると、発光ビ

た。D-Aペアの距離に影響を与える実験パラメータには、基板温度、堆積速度、マイクロ波の入力電力や気圧に影響されるプラズマ密度等がある。しかし、これらのパラメータと発光ピークの違いとの相関関係は認められなかった。

一方、Nの濃度については、まず、堆積中のNの混入の可能性について考えると、Nの混入源は、絶縁材料として使用したBNの反応管内部の残留するN以外には考えられない。このことから、BNを使用していない反応管で堆積を実施すると、CLスペクトルは第4図(b)に示したものの同じものが得られ、青色発光が観察された。したがってプラズマCVD法によるダイヤモンド薄膜の高エネルギー側(青色領域)の発光原因は、N濃度が低いことによると考えられる。この点においても、高圧合成ダイヤモンドのCLの実験結果と似ている。

(v) 他の不純物

他の不純物、例えばアルミニウム(Al)とシリコン(Si)が、発光に与える影響も考えられる。

ークが高エネルギー側に移動することが確認できる。これはD-Aペア型の発光の長を示すものである。したがって、両者の発光スペクトルとも、バンドAに属すると考えられる。

このバンドAの発光強度については、第9頁の(i)式から得られ、そしてこの式から発光強度を上げる要素を導き出すことができる。すなわち、(i)式において、 E_g 、 E_a 、 E_d は一定値であるため、発光エネルギー $E(r)$ を大きくするためには、クーロン・ポテンシャルの項($e^2 / (4\pi\epsilon r)$)の値を大きくする必要がある。このクーロンポテンシャルの項を大きくするには、D-Aペア間の距離(r)を小さくすればよく、この(r)は、結晶中にアクセプターとしてのボロンを多く含有させることにより小さくできる。すなわち、ボロンが増加すると、ドナーとしての窒素と結びついてD-Aペアの数が増大、このペア数の増大に伴ってD-Aペア間の距離(r)が小さくなる。

上述の検討により、以下のことが結論される。

青色の発光は、結晶中に含まれるN濃度により大きな影響を受け、N濃度が少ないほど、スペクトルのピーク位置は高周波数側に移動し、青色になる。また、発光強度は、結晶中のBの含有量に大きな影響を受け、Bの含有量が大きくなると、D-Aペア間の距離が小さくなり、発光強度が増大する。上記の結論を検証するため、結晶サンプルを作成し、実験を行った。

(実験例)

結晶中の窒素の含有量を減らすには、製造過程においてダイヤモンド結晶と窒素との接触を無くすることにある。例えば、マイクロ波プラズマCVD等の気相合成法にあっては、絶縁材料としてBN等の窒素を含む材料を使用せず、また、反応内部の真空度を上げて、管内の窒素を排除することにより、窒素含有量の少ないダイヤモンド結晶を形成することができる。

さらに、反応ガス内のO₂量を多くすることにより、窒素と酸素との反応により脱窒素が行われ、生成されたダイヤモンド結晶内の窒素量を減らす

ことができる。通常、反応ガスは、CH₄とH₂の混合ガスであるが、このCH₄に、一酸化炭素(CO)やアルコール(C₂H₅OH)、アセトン((CH₃)₂CO)等を添加してCVD反応を行なうと、添加物に含まれるO₂と窒素が反応して結び付き、結晶内への窒素の含有を防止する。第5図(a)(b)のサンプルは、それぞれ上記のような脱窒素処理をしたプラズマCVD法により形成されたダイヤモンド結晶薄膜のCLスペクトルをとったもので、第5図(a)のサンプルは、CH₄ 3%とH₂ 97%の混合ガスにより、第5図(b)のサンプルは、上記のCH₄に代えて5%のCOをH₂に混合したものである。なお、両者共結晶中にボロンを200ppm含んでいる。図から明らかなように、COを混合した第5図(b)のサンプルは、第5図(a)のサンプルに比べて、スペクトルのピーク位置が短波長に移り、発光色は、青色に移行している。また、発光強度も第5図(b)のサンプルの方が若干大きくなっている。

上記N濃度の影響は、第2図(a)と第2図(b)の天

然ダイヤモンドにおけるIa型のIIa型のCLスペクトルを比較しても明らかに解る。すなわち、Ia型のダイヤモンドは、結晶内に不純物窒素を多分に含むが、IIa型のダイヤモンドは、不純物窒素をほとんど含んでおらず、両者のスペクトルを比較すると、IIa型のスペクトル波形はIa型に比べて尖鋭なものになり、その発光は強い青色を呈する。

ボロンの含有量は、前述したように、気相合成、或いは高圧合成時に、材料にボロンを不純物として混合することにより変化させることができる。また、ダイヤモンド結晶にボロンイオンを高速照射して注入することにより含有量を調節することができる。テストは、プラズマCVDにより形成したダイヤモンド結晶薄膜において、ボロン含有量が50ppm以下のもの、200ppmのもの、1000ppmのものを作成し、そのCLスペクトルを比較した、結果を第6図(a)(b)に示す。なお、3者共、結晶内の窒素含有量は0ppmである。

図から明らかなように、ボロンを200ppm含んだものは、50ppm以下のものに比べて発光強度著しく増大している。一方、第6図(b)と(c)から、ボロンを1000ppmを含んだものは、200ppm含んだものに比べて発光強度が低下している。この理由は、ボロン含有量が増大すると、D-Aペアが増大して発光強度が上がるが、ボロン量の増大と共に電気抵抗値が下がり、ある一定値以上に電気抵抗値が下がると、半導体としての特性が低下し、発光強度も低下すると考えられる。

これにより、高レベル発光強度を得るためのボロン含有量には、一定の範囲があることが示唆される。この最良なボロン含有量について、本発明者等は、各種実験の結果、50~500ppmの範囲を推奨する。

ところで、上記の結晶チップの発光は、チップに照射する電流密度を増大させると、発光ピークが高エネルギー側に移動すると共に、密度に比例して発光強度が増大する。この電流密度を各種変

化させた場合のCLスペクトルの変化を、第7図(a)(b)(c)に示す。サンプルの結晶チップは、脱窒処理したダイヤモンド薄膜で、結晶中に200 ppmのボロンを含有したものを使用した。第7図(a)は、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 4角形で $100\mu\text{m}^2$ の薄膜結晶に 5×10^{-10} Aの電流を加えたもので、電流密度は 5×10^{-12} A/ μm^2 である。第7図(b)は(a)のサンプルの照射面のうち1/5の部分に同じ電流を加えたもので、電流密度は(a)に比べて5倍になる。この(b)のCLスペクトルでは、スペクトルの強さは(a)に比べて小さくなっているが、これは照射面積が小さいために全体の発光強度が小さくなっているためで、単位面積当りの強度は著しく増大している。また、第7図(c)は、照射面積を1/100に絞り、(a)に比べて100倍の電流密度(5×10^{-10} A/ μm^2)を加えたものであり、単位面積当りの強度が増大していると共に、発光ピークの位置が高エネルギー側に移動しており、また、スペクトルの形状も極めて尖鋭な形状になっている。この(c)のサンプルの発光は、(a)や(b)に

比べて青色が濃く、かつ強い発光強度を示す。

なお、この発明に係るダイヤモンド結晶チップは、第1図に示すp-n接合の発光ダイオードの他に、電界直接励起を利用したエレクトロミネセンスデバイスにも適用することができる。その発光デバイスの代表的な構造を第8図と第9図に示す。すなわち、第8図のものは、ダイヤモンド結晶チップ10の両側を絶縁体11、12ではさみ、その絶縁体11、12にそれぞれ透明電極13と金属電極14を接合したもので、第9図のものは、絶縁体11を、電極13が接合した半導体結晶の発光チップ10と金属電極14とはさんで形成したものである。なお、図中15は、ガラス基板である。

(発明の効果)

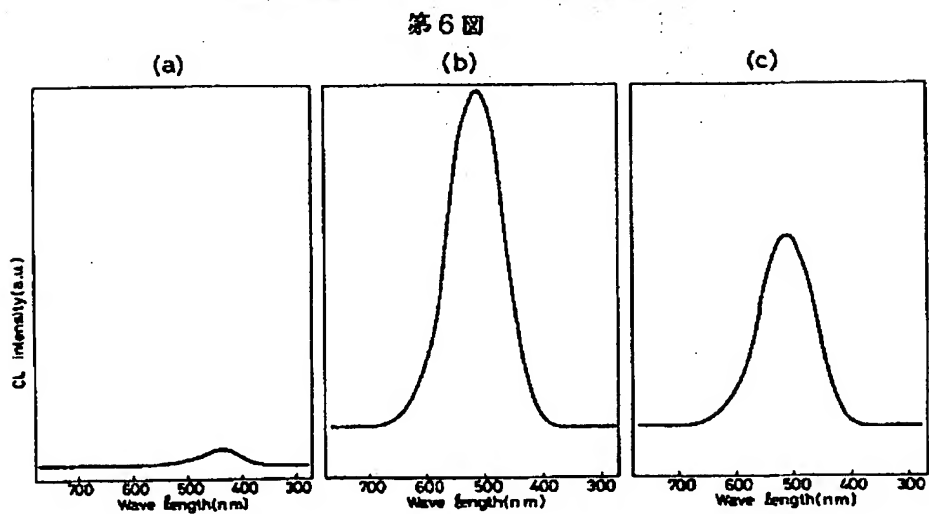
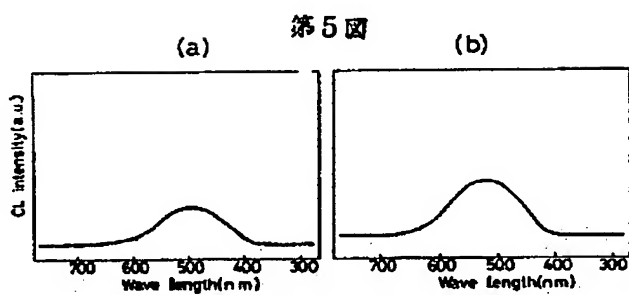
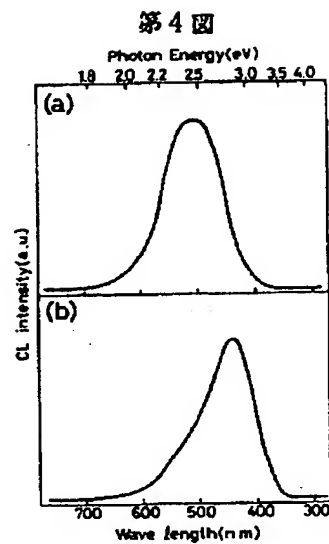
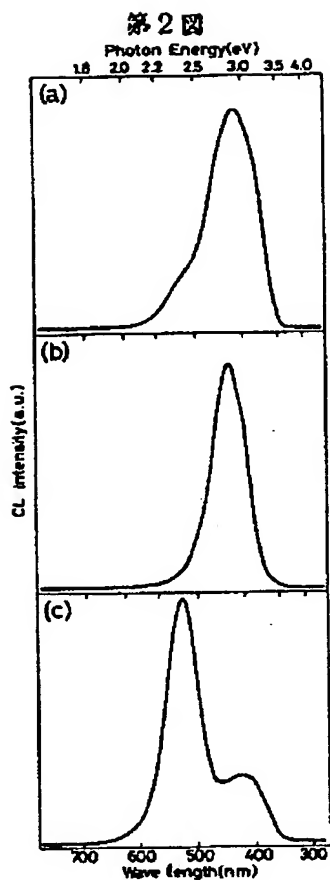
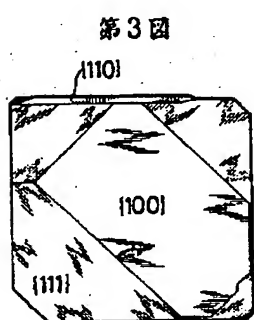
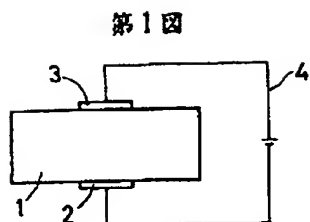
以上説明したように、この発明は、ダイヤモンドが持つ青色発光性に基づいて、ダイヤモンドを半導体デバイスに応用した場合に、安定した青色発光と、強い発光強度を備えた結晶チップを提供するものであり、従来ほとんど存在していなか

った青色光の発光装置を実現する。そして、このような発光装置は、ダイヤモンドの光物性を自然体で利用することになるため、デバイス特性の信頼性およびデバイスの量産性において極めて有利になる利点を有する。

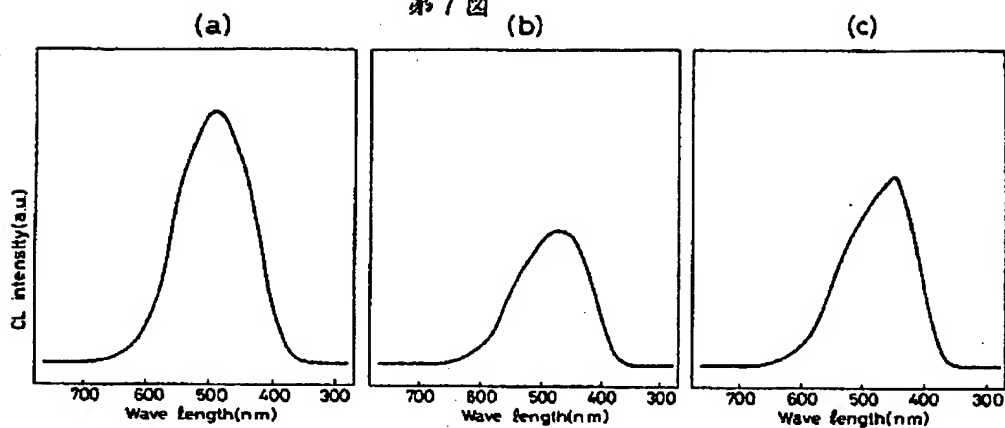
4. 図面の簡単な説明

第1図はダイヤモンド結晶チップを用いた発光デバイスの構造図、第2図(a)(b)(c)は天然ダイヤモンド及び高圧合成ダイヤモンドのCLスペクトル図、第3図は高圧合成ダイヤモンドの発光状態の模式図、第4図(a)(b)は気相合成ダイヤモンドのCLスペクトル図、第5図(a)(b)は結晶中のN含有量を変化させた場合のCLスペクトルを比較して示す図、第6図(a)(b)(c)は結晶中のB含有量を変化させた場合のCLスペクトルを比較して示す図、第7図は電流密度を変化させた場合のCLスペクトルを比較して示す図、第8図と第9図はそれぞれ他の発光デバイスの構造を示す図である。

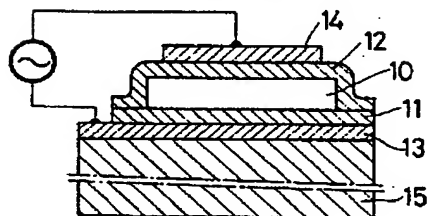
1、10……ダイヤモンド結晶チップ。



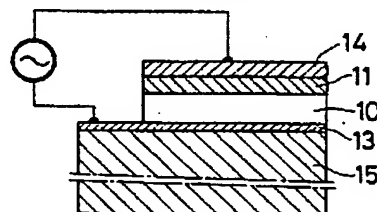
第7図



第8図



第9図



手続補正書 (方式)

昭和63年10月 8日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 63 年特許願第 167970 号

2. 発明の名称

発光素子用ダイヤモンド結晶チップ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府堺市東区北町2丁目8番地
氏名(名称) 大阪ダイヤモンド工業株式会社

4. 代理人

住所 〒542 大阪市南区日本橋1丁目18番12号

氏名 (7429) 弁護士 鎌 田 文
電話大阪 06 (631) 0021 (代表)

5. 補正命令の日付

昭和63年 9月 27日 (発送日)

6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり

補正の内容

1. 明細書第25頁第8行目の「第2図(a)(b)(c)は」を、「第2図は」に訂正します。
2. 明細書第25頁第11行目の「第4図(a)(b)は」を、「第4図は」に訂正します。

